

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 000 898
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100620.0

(22) Anmeldetag: 07.08.78

(51) Int. Cl.²: **D 06 P 1/52, C 08 G 63/68,
D 06 P 1/613, D 06 P 3/54,
D 06 P 3/82**

(30) Priorität: 18.08.77 DE 2737260

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.03.79
Patentblatt 79/5

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL

(71) Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft, Hanauer
Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

(72) Erfinder: **Weckler, Gerhard, Dr., Billtalstrasse 36,
D-6231 Sulzbach (DE)**
Erfinder: **Hauss, Hans Joachim, Simsonstrasse 7,
D-6000 Frankfurt am Main (DE)**
Erfinder: **Hintermeyer, Karl, Dr., Hünfelder Strasse 18,
D-6000 Frankfurt am Main (DE)**
Erfinder: **Engelhardt, Fritz, Dr., Hünfelder Strasse 20,
D-6000 Frankfurt am Main (DE)**

(74) Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer
Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

(54) **Egalisierungsmittel und Verfahren zum Färben von synthetischen Fasermaterialien.**

(57) Ein Gemisch von

A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren linearen oder verzweigten Polyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 bis 5000, der durch Polykondensation von

a) 100 Mol% einer oder mehrerer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- und gegebenenfalls Polycarbonsäure(n) mit

b) 90 bis 120 Mol% eines oder mehrerer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Di- und gegebenenfalls Polyols (Polyole) und/oder äthergruppenhaltigen gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diols (Dirole) erhalten worden ist und wobei 5 bis 40 Mol% aller Di- und Polycarbonsäure- oder Di- oder Polyolkettenglieder Sulfogruppen in Form von Salzen tragen, und

B) einem mit 5 bis 50 Mol Äthylenoxid oxäthylierten Ricinusöl im Gewichtsverhältnis A:B = 1:(0,1 bis 5) wird als Egalisierungsmittel zum Färben synthetischer Fasermaterialien verwendet.

EP 0 000 898 A1

Ref. 3098

Egalisiermittel und Verfahren zum Färben von synthetischen Fasermaterialien

Die Erfindung betrifft ein Egalisiermittel und ein Verfahren zum gleichmäßigen Färben von Materialien aus Synthesefasern, wie z.B. Fasern aus Cellulosetriacetat, Polyurethan, Polyamiden, insbesondere aber von Fasern aus linearen Polyestern und deren Mischungen mit natürlichen Fasern mit Dispersionsfarbstoffen.

Es ist ein Verfahren zum gleichmäßigen Färben von Fasermaterial aus linearen Polyestern und deren Mischungen mit natürlichen Fasern mit wasserunlöslichen Dispersionsfarbstoffen nach der Ausziehmethode bekannt (deutsche Auslegeschrift 25 08 472), bei dem man den wässrigen Färbebädern neben den genannten Farbstoffen und pH-regulierenden Substanzen noch als Egalisiermittel in Wasser lösliche oder dispergierbare lineare Polyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 800 bis 5000, die durch Polykondensation von

- a) einer oder mehreren gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure(n) mit
 - b) einem oder mehreren gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diol(en)
- erhalten worden sind und wobei 5 bis 30 Mol-% aller Dicarbonsäure- oder Diol-Kettenglieder Sulfogruppen bzw. deren Salze tragen, in Mengen von 0,1 bis 5 g/l zusetzt.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, bei einem derartig n Verfahren als Dispergiermittel anstelle des in Wasser löslichen oder dispergierbaren linearen Polyesters einen in Wasser löslichen oder dispergierbaren verzweigten, sulfonatgruppenhaltigen Polyester mit einem Molekulargewicht von 600 bis 5000 zu verwenden, bei dessen Herstellung, bezogen auf 100 Mol-% der Polycarbonsäurekomponente, 1 bis 40 Mol-% verzweigende Komponenten, d.h. beispielsweise Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren, Trialkohole bzw. Tetraalkohole, eingesetzt werden.

Mit den vorgenannten Verfahren lassen sich Abfiltrationen der Farbstoffe bzw. Unegalitäten der gefärbten Waren verhindern. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Wirksamkeit dieser Verfahren weiter verbessert werden kann, wenn bei diesen Verfahren zusätzlich ein Äthoxylierungsprodukt des Rizinusöls verwendet wird. Demgemäß betrifft die Erfindung ein Egalisiermittel und ein Verfahren zum gleichmäßigen Färben von Materialien aus Synthesefasern oder deren Mischungen mit natürlichen Fasern mit Dispersionsfarbstoffen, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man den wäßrigen Färbebädern neben den genannten Farbstoffen und pH-regulierenden Substanzen noch als Egalisiermittel ein Gemisch, bestehend aus

- A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren linearen oder verzweigten Polyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 bis 5000, der durch Polykondensation von
- a) 100 Mol-% einer oder mehreren gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- und gegebenenfalls Polycarbonsäure(n) mit
 - b) 90 bis 120 Mol-% eines oder mehrerer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Di- und gegebenenfalls Polyols (Polyole) und/oder Äthergruppenhaltig n gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diols (Dirole)

erhalten worden ist und wobei 5 bis 40 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 30 Mol-%, aller Di- und Polycarbonsäure- oder Di- oder Polyolkettenglieder Sulfogruppen in Form von Salzen tragen, und

B) einem mit 5 bis 50 Mol Äthylenoxid oxäthylierten Ricinusöl im Gewichtsverhältnis A : B = 1 : (0,1 bis 5), vorzugsweise 1 : (0,5 bis 2) in Mengen von 0,02 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,05 bis 2 g/l, zusetzt.

Die wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren linearen Polyester können in an sich bekannter Weise durch Polykondensation von 100 Mol-% von Dicarbonsäuren mit 90 bis 120 Mol-% Diolen, wobei insgesamt 5 bis 40 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 30 Mol-% der Dicarbonsäuren und/oder der Dihydroxyverbindungen Sulfogruppen in Form von Salzen tragen müssen, hergestellt werden.

Als Dicarbonsäuren können gesättigte und ungesättigte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Bevorzugt werden Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Benzoldicarbonsäuren. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Cyclohexandicarbonsäure-1,4, Cyclohexandicarbonsäure-1,3, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, die Naphthalindicarbonsäuren, wie z.B. 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, ferner Diphensäure, Norbornandicarbonsäure usw. Anstelle der Dicarbonsäuren können auch deren Derivate, wie Anhydride, Säurehalogenide, insbesondere Säurechloride, Ester, insbesondere solche mit leicht abdestillierbaren Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird ein Gemisch von Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäurederivaten eingesetzt. Geeignete Ester, Anhydride und Säurechloride sind zum Beispiel: Terephthalsäure-dimethylester, Terephthalsäure-diäthylester, Terephthalsäure-dipropylester, Terephthalsäure-di-isopropylester, Terephthalsäure-dibutylester, Isophthalsäure-dimethylester, Isophthalsäure-diäthylester, Isophthalsäure-dipropylester, Isophthalsäure-dibutylester, Phthalsäure-dimethylester, Phthalsäure-diäthylester, Phthalsäure-dipropylester, Phthalsäure-di-isopropylester, Phthalsäuredibutylester, Malonsäure-dimethyl-, -diäthyl-, -dipropyl- oder -dibutylester, Bernsteinsäure-dimethyl- oder -dibutylester, Glutarsäurediäthyl- oder -di-isopropylester, Adipinsäure-diäthyl- oder -di-isobutylester, Pimelinsäure-dimethyl-, -di-isopropyl- oder -di-butylester, Korksäure-dimethyl-, -diäthyl-, -dipropyl- oder -di-butylester, 1,4-Cyclohexan-di-carbonsäure-dimethyl-, -diäthyl-, -dipropyl-, -dibutylester, 1,2-Cyclohexan-dicarbonsäure-dimethyl-, -diäthyl-, -dipropyl-, -dibutylester, 1,3-Cyclohexan-dicarbonsäure-dimethyl-, -diäthyl-, -dipropyl-, -dibutylester, Phthalsäure-anhydrid, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure-anhydrid, Phthalylchlorid.

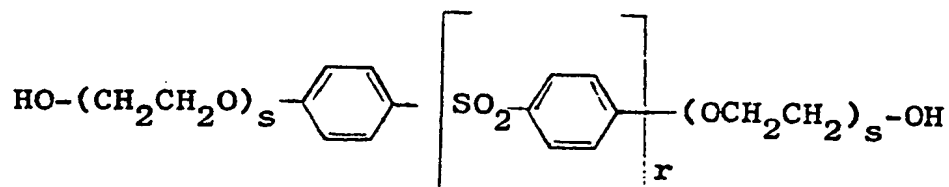
Geeignete Ester können auch solche mit den nachstehend aufgeführten Diolen als Alkoholkomponente sein.

Als Dirole für die erfindungsgemäß zu verwendenden linearen Polykondensate eignen sich gesättigte, ungesättigte aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Verbindungen, vorzugsweise solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vor allem gesättigte aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Verbindungen mit Ätherbrücken. Bei den äthergruppenhaltigen Verbindungen bezieht sich aber der angegebene, bevorzugte Bereich von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen lediglich auf jeden einzelnen der aliphatischen Teile zwischen 2 Ätherbrücken bzw. Sauerstoffatomen.

- 5 -

Beispiele für geeignete Diöle sind: Äthylenglykol, Propandiol-1,2 und Propandiol-1,3, Äthylenglykol-mono-(3-hydroxy-propyl)äther, Äthylenglykol-mono-(3hydroxy-propyl-2)äther, Äthylenglykol-mono-(2-hydroxy-propyl)-äther, Butandiole, insbesondere Butandiol-1,4, Pentandiole, wie Pentandiol-1,5, Hexandiole, insbesondere Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Diäthylenglykol, Di-propylenglykol, Bis(3-hydroxypropyl)-äther, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Tripropylenglykol, 4,8-Dioxadecan-1,10-diol, Polyäthylenglykole vom Molekulargewicht 300 bis 2000, Polypropylenglykole vom Molekulargewicht 300 bis 2000, Polyäther des Propandiols-1,3 und gemischte Polyäther des Äthylenglykols mit Propylenglykol und/oder gegebenenfalls Propandiol-1,3, wobei die genannten Polyäther Molekulargewichte von 300 bis 2000 besitzen, Bis-(4-hydroxy-butyl)-äther, 2-Methylenpropandiol-1,3, 2,4-Dimethyl-2-äthyl-hexandiol-1,3, 2-Äthyl-2-butyl-propandiol-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Äthyl-2-isobutyl-propandiol-1,3, 2,2,4-Trimethyl-hexandiol-1,6, 1,3-Dihydroxy-cyclohexan, 1,4-Dihydroxy-cyclohexan (Chinit), 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,4-Bis(hydroxymethyl)benzol, 1,3-Bis(hydroxymethyl)benzol, 2,6-Bis(hydroxymethyl)naphthalin.

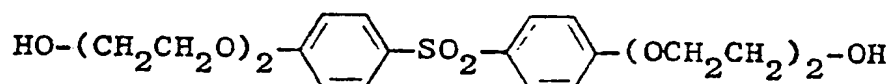
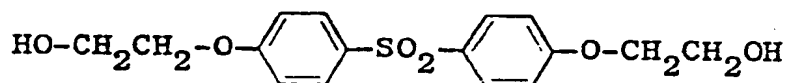
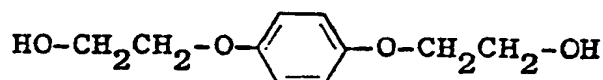
Ferner sind beispielsweise Diphenole geeignet, die durch beiderseitige Umsetzung mit Äthylenoxid in araliphatische Bishydroxyverbindungen übergeführt worden sind und denen z.B. die allgemeine Formel



worin $r = 0$ oder 1

$s = 1, 2, 3$ oder 4 ist,

zugeordnet werden kann. Vertreter derartiger Produkte sind beispielsweise:



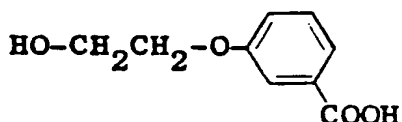
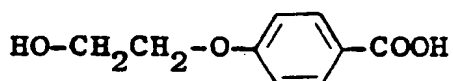
sowie auch andere, beidseitig mehrfach oxäthylierte Produkte.

Bevorzugte Diolkomponente ist das Diäthylenglykol, daneben auch das Triäthylenglykol. Auch die Diole können zweckmäßigerweise als Gemische, z.B. als Gemisch aus Diäthylen- und Triäthylenglykol eingesetzt werden. Andere bevorzugte Gemische enthalten 40 bis 95 Mol-% Diäthylen- und/oder Triäthylenglykol und 5 bis 60 Mol-% andere Diole insbesondere solche mit mehr als 2 Ätherbrücken und besonderes vorteilhaft Polyäthylenglykol vom durchschnittlich n Molekulargewicht 300 bis 1000.

Ein aliquoter Teil der Dicarbonsäuren und der Diole kann durch Hydrocarbonsäuren ersetzt werden, die vorzugsweise 2 bis 11 C-Atome enthalten.

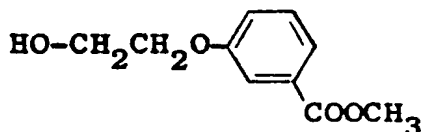
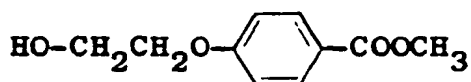
Beispiel für geeignet Hydroxycarbonsäuren sind:

Glykolsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure, 5-Hydroxypenten-3-säure, Mandelsäure, 3-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbonsäure, 4-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbonsäure, 6-Hydroxymethyl-decalin-carbonsäure(-2), 3-Hydroxyäthyl-benzoesäure,



Auch Derivate von Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Ester, können eingesetzt werden.

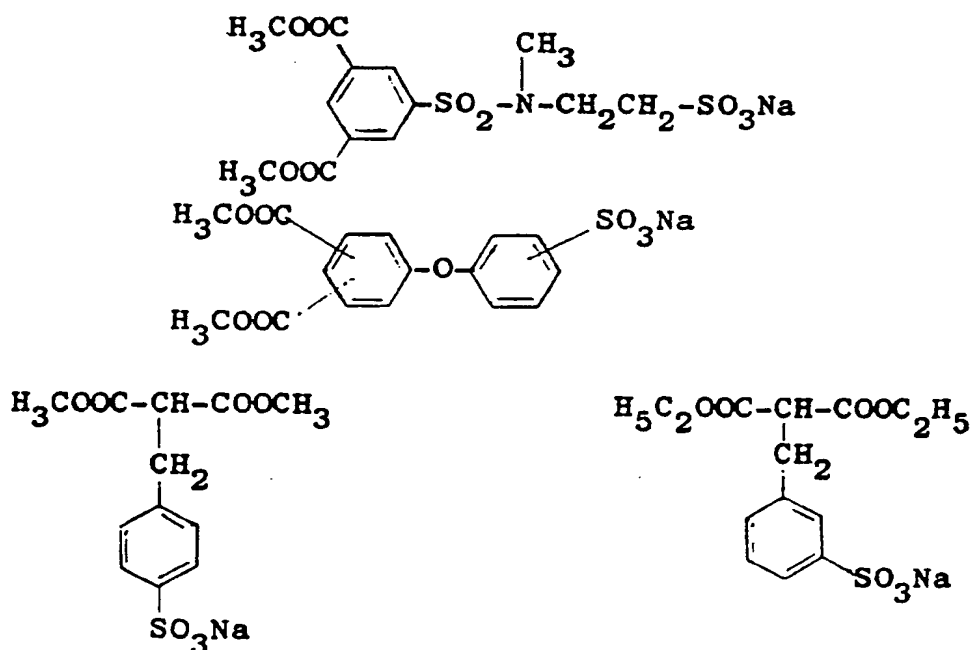
Als Beispiel für geeignete Ester von Hydroxycarbonsäuren sind zu nennen: Milchsäure-methylester, Milchsäureäthylester, 4-Hydroxybuttersäure-methylester, Mandelsäure-äthylester,



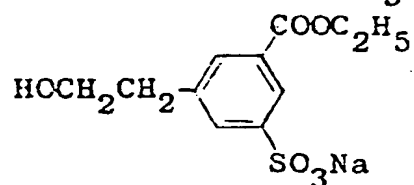
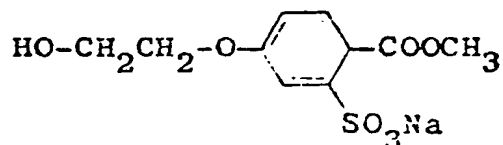
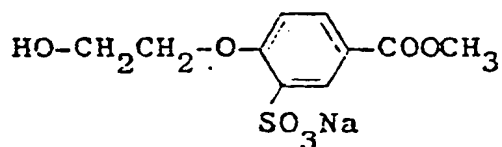
Soweit Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Derivate eingesetzt werden, werden bevorzugt höchstens 40 Mol-% des Dicarbonsäure- und Diolgehalts durch Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Derivate ersetzt.

Als Baustein, die Sulfogruppe in Form von Salzen, insbesondere in Form von Alkali-, Ammonium-, substituierten Ammonium- oder Triäthanolammonium-salzen tragen, können

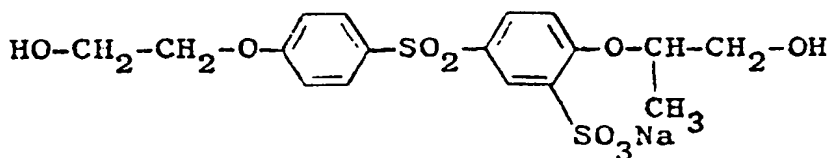
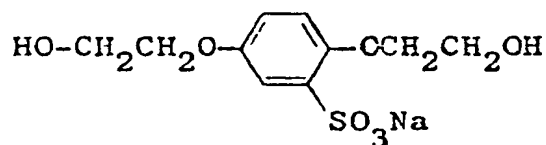
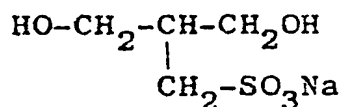
aliphatische, cycloaliphatische oder aromatisch Dicarbonsäuren, aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Diöle, Hydroxycarbonsäuren und, soweit es sich um Carbonsäuren handelt, auch deren Derivate, insbesondere Ester verwendet werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind: Natriumsulfonatobbernsteinsäure, Kalium-sulfonatobbernsteinsäure, Ammoniumsulfonatobbernsteinsäure, 4-Natriumsulfonatophthalsäure, 4-Natriumsulfonatophthalsäureanhydrid, 4-Kalium-sulfonatophthalsäure, 2-Natriumsulfonatoterephthalsäure, 2-Natriumsulfonatoterephthalsäure-dichlorid, 5-Natrium-sulfonatoisophthalsäure, 5-Natriumsulfonatopropoxyisophthalsäure, 5-Natriumsulfonatoäthoxy-isophthalsäure, Natriumsulfonatobbernsteinsäure-dimethylester, Natriumsulfonatobbernsteinsäure-diäthylester, 4-Natriumsulfonatophthalsäure-diäthylester, 4-Natriumsulfonatophthalsäure-dimethylester, 4-Ammonium-sulfonatophthalsäure-dimethylester, 2-Natriumsulfonatoterephthalsäure-diäthylester, 5-Natriumsulfonatoisophthalsäure-dimethylester, 5-Natriumsulfonatopropoxy-isophthalsäure-dimethylester, 5-Natriumsulfonatoäthoxy-isophthalsäure-diäthylester, 5-Natriumsulfonatoäthoxy-isophthalsäure-diisopropylester, 5-Kaliumsulfonatoäthoxy-isophthalsäure-di-n-propylester,



Als Beispiele für sulfonatogruppentragende Hydroxycarbon-säuren bzw. deren Ester sind zu nennen: 5-Natriumsulfonato-salizylsäure, 5-Natriumsulfonato-benzoesäuremethylester,

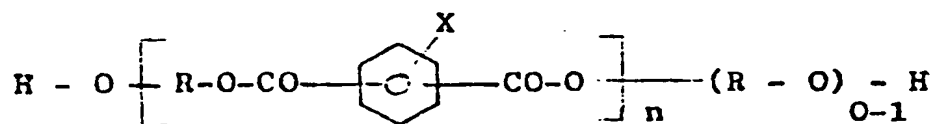


Ferner sind z.B. folgende sulfonatogruppenhaltige Diöle bzw. äthoxylierte Diphenole geeignet:



Dinatrium-3,6-disulfonato-2,7-dihydroxynaphthalin, Dinatrium-3,6-disulfonato-1,8-dihydroxynaphthalin,

Bevorzugt sind für den erfindungsgemäßen Zweck lineare Polyester der nachstehenden allgemeinen Formel



worin bedeuten

$X = -H, -O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3M$ oder $-SO_3M$

$M =$ Alkalimetall, Ammonium,

$R =$ ein Diolradikal (vgl. Aufzählung S. 5 bis 6) einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Verbindung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder einer äthergruppenhaltigen gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Verbindung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in den aliphatischen Teilen zwischen zwei Sauerstoffatomen und $n =$ so groß ist, daß das mittlere Molekulargewicht des Polyesters zwischen 800 und 5000 liegt.

Besonders bevorzugt werden dabei wasserlösliche Polyester, in denen 10 bis 20 Mol-% der Phenylenreste durch Einkondensieren von 5-Natriumsulfonatopropoxy-isophthalsäuredimethylester oder 5-Natriumsulfonato-isophthalsäuredimethylester,

40 bis 90 Mol-% durch Einkondensieren von Isophthalsäure oder ihrer Derivate, und

0 bis 40 Mol-% durch Einkondensieren von Terephthalsäure, bevorzugt in Form des Dimethylesters, erhalten werden, sowie

40 bis 100 Mol-% der eingesetzten Diole Diäthylen- und/oder Triäthylenglykol und

0 bis 60 Mol-% ein oder mehrere andere Diole, insbesondere solche mit mehr als 2 Ätherbrücken und besonders vorteilhaft Polyäthylenglykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 bis 1000 sind.

Eine Variation der obigen allgemeinen Formel besteht darin, daß man 0 bis 40 Mol-% des gesamten Anteils an Benzoldicarbonsäuren in der Formel durch eine aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen ersetzt. Anstelle der linearen Polyester, die für die Herstellung des erfindungsgemäßen Egalisierungsmittels bevorzugt sind, können auch verzweigte, wasserlösliche bzw. in Wasser dispergierbare Polyester verwendet werden, die im Prinzip wie die vorgenannten linearen Polyester hergestellt werden, nur muß bei ihrer Her-

stellung mind stens ine verzweigende Komponente ingesetzt werden.

Solche verzweigenden Komponenten können sein:

- a) Polycarbonsäuren mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 und 4 Carboxylgruppen bzw. deren Ester, insbesondere mit niederen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, deren Anhydride oder Säurechloride,
- b) Polyhydroxyverbindungen mit 3,4 oder 5, vorzugsweise 3 Hydroxygruppen,
- c) Hydroxycarbonsäuren mit insgesamt 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 und 4 Hydroxy- und Carbonsäuregruppen bzw. deren Derivate, insbesondere deren Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen.

Auch die vorstehend genannten Polycarbonsäuren mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 oder 4 Carboxylgruppen, die Polyhydroxyverbindungen oder die unter c) genannten Hydroxycarbonsäuren, können gegebenenfalls eine SO_3M -Gruppe tragen, wobei M ein Alkalimetall oder Ammonium bedeutet.

Geeignete verzweigende Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate sind beispielsweise: Trimellithsäure, Trimesinsäure, Hemimellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, Pyromellithsäure, Aconitsäure, Tricarballylsäure, Äthantetracarbonsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Hemimellithsäureanhydrid, Mellophansäuredianhydrid, Prehnitsäureanhydrid, Trimellithsäuretrimethylester, Trimellithsäuretriäthylester, Trimesinsäuretrimethylester, Hemimellithsäuretrimethylester, Mellophansäuretetramethylester, Prehnitsäuretetramethylester, Pyromellithsäuretetramethylester, Pyromellithsäuretetraäthylester, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, Naphthalintricarbonsäuren.

Geeignete Polyhydroxyverbindungen sind z. B.: Glyzerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan.

Geeignete verzweigende Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Derivate sind z. B. Zitronensäure, Apfelsäure, Weinsäure, Zitronensäuretrimethylester, Apfelsäuredimethylester, Weinsäuredimethylester.

Es werden insbesondere solche verzweigten wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren Polyester verwendet, die bezogen auf 100 Mol-% der vorhandenen Carboxylgruppen-tragenden Komponenten 1 bis 40 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 40 Mol-% verzweigende Komponenten enthalten. Vorzugsweise bestehen auch von den vorhandenen Dicarbonsäurekomponenten mindestens 40 Mol-% aus Benzoldicarbonsäuren, insbesondere aus Isophthalsäure. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Verbindungen der Hydroxylgruppentragenden Komponenten so ausgewählt werden, daß sie, bezogen auf 100 Mol-% der Di- und Polyole, mindestens zu 40 Mol-% aus Diäthylenglykol und/oder Triäthylenglykol bestehen.

Die benötigten wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren linearen oder verzweigten sulfonatgruppenenthaltenden Polyester können auch dadurch erhalten werden, daß man die wasserlöslichmachenden Sulfonatgruppen in entsprechend ungesättigte Polyester einführt, indem man, z. B. gemäß der DT-OS 23 35 480 Bisulfit an Doppelbindungen enthaltende Polyester anlagert.

Die Bestimmung des scheinbaren mittleren Molekulargewichts erfolgt im Dampfdruckosmometer in Dimethylformamid als Lösungsmittel 1.

Wegen der Dissoziation der Sulfonatgruppen liegt das wirklich Mitt 1 des Molekulargewichts höher als der so gemessene, scheinbare Wert. Der Meßwert ist jedoch in hinreichend genaues

Kriterium zur Charakterisierung des Kondensationsgrades der erfindungsgemäßen Polymischester und zur Bestimmung des Endproduktes der Kondensation.

Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Egalisiermittels benötigten Äthoxylierungsprodukte des Rizinusöls sind zum Teil als Emulgatoren im Handel und werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Rizinusöl mit 5 bis 50 Molen Äthylenoxid erhalten. Durch einfaches gleichmäßiges Mischen der Polyesterkomponente A mit dem Äthoxylierungsprodukt B im Gewichtsverhältnis 1 : (0,1 bis 5), vorzugsweise 1 : (0,5 bis 2) wird das erfindungsgemäße Egalisiermittel hergestellt. Nach dem Mischen der Komponenten A und B liegt normalerweise ein schwach saurer pH-Wert vor. Es ist zweckmäßig, den pH-Wert des Egalisiermittels durch Einrühren einer anorganischen oder organischen Base, wie z. B. Natronlauge, auf einen pH-Wert von 6 bis 7 einzustellen. Hierbei werden vorhandene COOH-Gruppen ganz oder zum Teil in die entsprechenden Salze COOM überführt, wobei M das Kation der Base, vorzugsweise ein Alkalimetall oder Ammonium ist.

Das erfindungsgemäße Egalisiermittel kann auch in Form einer Lösung, beispielsweise in Form einer 10 bis 50 gew.%igen, vorzugsweise 10 bis 30 gew.%igen, wäßrigen Lösung zur Anwendung kommen.

Nach dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren können Materialien aus allen Synthesefasern, vorzugsweise jedoch Fasern aus linearen Polyestern, gleichmäßig gefärbt werden, die sich nach den üblichen HT-Ausziehverfahren mit wasserunlöslichen Dispersionsfarbstoffen färben lassen. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Färbeverfahren auch für schwierig zu handhabende Farbstoffkombinationen bei texturiertem Material, bei Wickelkörpern und bei Schnellfärbeverfahren geeignet. Störungen der Flottenstabilität, Abfiltration, Unegalitäten,

Tonverschiebung n und dgl. werden mit hoher Sicherheit verhindert. Überraschenderweise tritt durch den Zusatz des Äthoxylierungsproduktes ein synergistischer Effekt ein, so daß erheblich weniger von dem verhältnismäßig teuren Polyester eingesetzt werden muß. Besonders gute Ergebnisse erhält man bei Schnellfärbeverfahren. Bei derartigen Schnellfärbeverfahren werden der zu färbenden Ware bei Temperaturen von ca. 130°C plötzlich relativ große Farbstoffmengen angeboten. Die dadurch entstehende Gefahr von Unegalitäten wird durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Egalisierungsmittels vermieden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden die Färbebäder wie üblich bei 50 bis 60°C angesetzt und durch pH regulierende Substanzen auf pH 4 bis 6 eingestellt. Dann wird das erfindungsgemäße Egalisierungsmittel gegebenenfalls in Form einer Lösung, in Mengen von 0,02 g/l bis 5 g/l, vorzugsweise 0,05 g/l bis 2 g/l (bezogen auf 100-%iges Egalisierungsmittel) zugesetzt. Es ist selbstverständlich aber auch möglich, der Färbeflotte die Polyesterkomponente und das Äthoxylierungsprodukt getrennt voneinander zuzusetzen.

Anschließend wird der vordispersierte, wasserunlösliche Dispersionsfarbstoff und das zu färbende Material zugegeben und auf die erforderliche Färbetemperatur (Temperaturen bis ca. 130°C) aufgeheizt und die übliche Färbezeit lang gefärbt. Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt in bekannter Weise z.B. durch reduktive Nachbehandlung.

Bei den besonders bevorzugten Schnellfärbeverfahren wird die Flotte getrennt von dem zu färbenden Material unter Zusatz des erfindungsgemäßen Polykondensats hergestellt. Die auf die Färbetemperatur von 120 bis 130°C erhitzte Flotte wird dann rasch in Kontakt mit dem zu färbenden Material gebracht. Falls nach der sogenannten Einschleustechnik gearbeitet wird, kann das erfindungsgemäße Polykondensationsprodukt auch dem Färbebad vor der Zugabe der Farbstoffdispersion zugegeben werden.

Polykondensationsprodukt auch dem Färbebad vor der Zugabe der Farbstoffdispersion zugegeben werden.

In den nachstehenden Beispielen werden folgende Abkürzungen gebraucht:

SPO - 5-Natriumsulfonatopropoxy-isophthalsäuredimethylester

DMT - Dimethylterephthalat

IPA - Isophthalsäure

DEG - Diäthylenglykol

PEG - Polyäthylenglykol

AEO - Äthylenoxid

SIM - 5-Natriumsulfonato-isophthalsäuredimethylester

PMSA - Pyromellithsäuredianhydrid

Beispiel 1

(10 Mol-% SPO, 40 Mol-% DMT, 50 Mol-% IPA, 100 Mol-% DEG, 10 Mol-% PEG 600, gleiche Menge Äthoxylierungsprodukt aus 1 Mol Rizinusöl und 30 Mol AEO).

In einem 4-Liter-Schliffvierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler werden 132,5 g Diäthylenglykol (1,25 Mol), 75 Polyäthylenglykol 600 (0,125 Mol), 97 g Terephthalsäuredimethylester (0,5 Mol), 44,25 g 5-Natriumsulfonatopropoxy-isophthalsäuredimethylester (0,125 Mol) und 2 g Titantetraisopropylat unter Stickstoffatmosphäre im Laufe einer Stunde auf 150°C geheizt. Dabei destillieren etwa 12 g Methanol ab. Die Temperatur der Schmelze wird im Laufe einer Stunde auf 160°C und danach im Laufe einer weiteren Stunde auf 170°C gesteigert. Dabei destillieren nochmals ca. 18 g Methanol ab. Nun werden der Schmelze 103,75 g Isophthalsäure vom Reinheitsgrad 99 % zugemischt, und unter ständigem Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms wird anschließend die Temperatur stündlich um 10°C erhöht, bis nach 5 Stunden 220°C erreicht sind. Dabei destillieren allmählich ca. 20 g Wasser, das noch etwas Methanol enthält, ab. Nun wird noch 4 Stunden unter Stickstoff auf 220 bis 225°C erhitzt, wobei, wie während der gesamten Reaktion, die Schmelze ständig kräftig gerührt werden muß. Dann wird ein Wasserstrahlvakuum von ca. 10 Torr angelegt und solange bei 220 bis 225°C weitergerührt, bis das scheinbare mittlere Molekulargewicht einen Wert von ca. 2000 erreicht hat, was nach ca.

6 Stunden der Fall ist. Hierbei destilliert auch das überschüssige Diäthylenglykol ab. Man erhält 380 g einer hochviskosen, bernsteinfarbenen Schmelze, in die man bei 140 bis 150°C vorsichtig (Luftausschluß) die gleiche Gewichtsmenge des flüssigen, handelsüblichen Anlagerungsprodukts von 30 Molen Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl einrührt.

Es entstehen 760 g einer bernsteinfarbenen Mischung, die sich nach dem Abkühlen leicht mit 1520 g Wasser zu 2280 g einer 33 %igen wässrigen Lösung verdünnen lassen (= 20 %ig in Bezug auf den Polyestergehalt). Durch Zugabe von wenig 25 %iger Natronlauge wird neutralisiert. Anschließend kann man eine

geringe Trübung leicht beseitigen durch Vermischen mit 1 Gew.% Kieselgur und Abpressen über ein Druckfilter.

Beispiel 2

Das gleiche Produkt wie in Beispiel 1 erhält man auch, wenn man die Polyesterschmelze des Beispiels 1 mit Wasser auf 1900 g einer 20 %igen Lösung verdünnt, neutralisiert und dann 380 g des handelsüblichen Anlagerungsprodukts von 30 Molen Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl einrührt und homogen verteilt.

Beispiel 3

Ein ähnlich gut wirksames Produkt erhält man, wenn man in Beispiel 1 anstelle des Additionsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl die gleiche Gewichtsmenge eines Additionsproduktes von 50 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl einsetzt.

Beispiel 4

Ein ähnlich gut wirksames Produkt erhält man, wenn man in Beispiel 1 anstelle des Additionsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl die gleiche Gewichtsmenge eines Additionsproduktes von 15 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl einsetzt.

Beispiel 5

Eine deutlich feststellbare Verbesserung der Egalisierung erhält man auch schon, wenn man in Beispiel 2 nur 76 g des Additionsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl zusetzt, was eine 23 %ige Lösung, bezogen auf Feststoffgehalt, ergibt.

Beispiel 6

Eine deutlich feststellbare Verbesserung der Egalisierung erhält man auch schon, wenn man in Beispiel 2 nur 76 g des Additionsproduktes von 5 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl einsetzt.

Beispiel 7

Ein noch besser egalisierendes Produkt als in Beispiel 1 erhält man, wenn man in Beispiel 1 oder 2 760 g des Anlagerungsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl einsetzt, wobei die Konzentration, bezogen auf den Festgehalt, auf ca. 43 % ansteigt.

Beispiel 8

Ein sehr gut egalisierendes Produkt erhält man auch, wenn man in Beispiel 1 1900 g des Anlagerungsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl anstelle von 380 g zusetzt.

Beispiel 9

(15 Mol-% SIM, 75 Mol-% IPA, 10 Mol-% PMSA, 100 Mol-% DEG, gleiche Menge Anlagerungsprodukt aus 1 Mol Ricinusöl und 30 Mol AEO).

In der gleichen Versuchsanordnung, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 159 g Diäthylenglykol (1,5 Mol), 66,6 g 5-Natriumsulfonatisophthalsäuredimethylester (0,225 Mol), 32,7 g Pyromellithsäuredianhydrid (0,15 Mol) und 186,6 g 99 %ige Isophthalsäure (1,125 Mol) gut verrührt und unter Stickstoffatmosphäre im Laufe einer Stunde auf 150°C geheizt. Die Temperatur wird dann stündlich um 10°C gesteigert, bis nach 5 Stunden 200°C erreicht sind. Nun wird solange bei dieser Temperatur weitergeheizt, bis sich eine Probe klar in Wasser löst, also keine pulvrige Isophthalsäure mehr abscheidet. Dies ist nach etwa 2 Stunden der Fall, und das scheinbare mittlere Molekulargewicht beträgt dann ca. 800 bei einer Säurezahl von 90. Man rührt nun die gleiche Menge eines Additionsproduktes von 30 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl in die vorliegenden 328 g Schmelze ein, läßt bis 110°C abkühlen und verdünnt mit 1312 ml Wasser auf 1640 g Ausbeute = 20 %ig, bezogen auf Polyesterschmelze, 33 %ig, bezogen auf Feststoffgehalt. Das Produkt wird mit etwa 40 ml 25 %iger Natronlauge neutralg stellt.

Beispiel 10

Das gleiche Produkt wie in Beispiel 9 kann man auch erhalten, wenn man die 328 g Polyesterschmelze zuerst mit 1312 ml Wasser zu einer klaren, bernsteinfarbenen, 20 %igen Lösung verdünnt, mit Natronlauge neutralisiert und nachträglich 328 g des Additionsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl homogen einrührt.

Beispiel 11

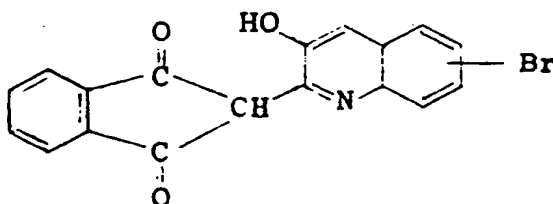
Wickelkörper ("Muffs") aus texturierten Polyestergarnen werden auf einem HT-Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10 mit einer Flotte von 130°C durchströmt, die aus weichem Wasser von pH 4,5 (eingestellt mit Essigsäure) und einem Zusatz von 1,5 g/l eines erfindungsgemäßen Egalisiermittels besteht. Das Egalisiermittel besteht aus einem linearen, wasserlöslichen Polyester vom Molgewicht 2500, der gemäß Beispiel 1 durch Polykondensation aus

Isophthalsäure	50 Mol-%
Dimethylterephthalat	40 Mol-%
5-Natriumsulfonatopropoxy-iso-	10 Mol-%
phthalsäure-dimethylester	
Diäthylenglyköl	100 Mol-% und
Polyglykol-MG 600	10 Mol-%

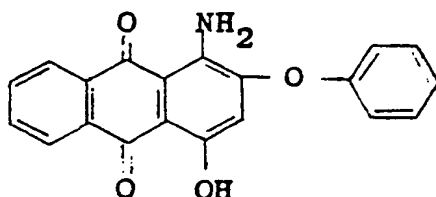
hergestellt wurde und dem die gleiche Gewichtsmenge eines Anlagerungsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl zugemischt worden ist. Die Mischung wurde, wie in Beispiel 1 angegeben, mit Wasser verdünnt.

Dieser Flotte wird mittels eines Einschleusgeräts ein mit Wasser von 40°C vordispersiertes Gemisch der folgenden Dispersionsfarbstoffe in handelsüblicher Form rasch zugesetzt:

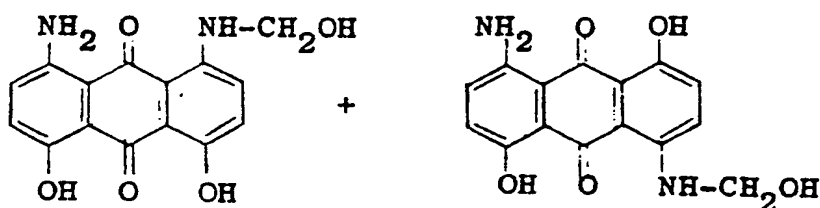
0,46 Gew.-% des Farbstoffs der Form 1



0,52 Gew.% des Farbstoffs der Formel



0,17 Gew.% des Farbstoffs der Formel (aus gleichen Teilen)



Die Durchström-Menge durch den Muff liegt bei 20 l/kg in der Minute. Nach 30 Minuten Behandlung bei 130°C wird abgekühlt, die Flotte abgelassen und das gefärbte Material reduktiv gereinigt.

Es resultiert eine vollkommen egale Braunfärbung hoher Reibechtheit mit voller Farbstoffausbeute.

Führt man die Färbung mit den gleichen Farbstoffen unter gleichen Bedingungen durch, jedoch ohne dem zugesetzten Polyester das Additionsprodukt von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl einzumischen, so benötigt man davon für den gleichen Effekt 2 g/l.

Führt man die Färbung mit den gleichen Farbstoffen unter den gleichen Bedingungen, jedoch mit der Abänderung durch, daß man als Egalisierungsmittel der Flotte 2 g/l des Additionsproduktes von 30 Mol AEO an 1 Mol Ricinusöl zusetzt, so erhält man nur eine unegale Färbung mit schlechter Reibechtheit. Dieses Oxäthylierungsprodukt hat für sich selbst also nur eine sehr geringe Egalisierungswirkung.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Egalisiermittel, bestehend aus einem Gemisch von

A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren linearen oder verzweigten Polyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 bis 5000, der durch Polykondensation von

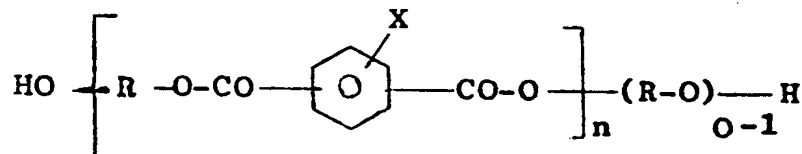
- a) 100 Mol-% einer oder mehrerer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- und gegebenenfalls Polycarbonsäure(n) mit
- b) 90 bis 120 Mol-% eines oder mehrerer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Di- und gegebenenfalls Polyols(Polyole) und/oder äthergruppenhaltigen gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diols(Diole) erhalten worden ist und wobei 5 bis 40 Mol-% aller Di- und Polycarbonsäure- oder Di- oder Polyolkettenglieder Sulfogruppen in Form von Salzen tragen, und

B) einem mit 5 bis 50 Mol Äthylenoxid oxäthylierten Ricinusöl im Gewichtsverhältnis A : B = 1 : (0,1 bis 5).

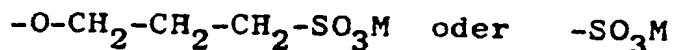
2. Egalisiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester A ein linearer Polyester ist.

3. Egalisiermittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Polyester 5 bis 30 Mol-% aller Di- und Polycarbonsäure- oder Di- oder Polyolkettenglieder Sulfogruppen in Form von Salzen tragen.

4. Egalisiermittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester die allgemeine Formel



besitzt, worin n eine so große Zahl ist, daß das durchschnittliche Molekulargewicht des Polyesters zwischen 600 und 5000 liegt, X ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom, insbesondere Natrium, oder eine Ammonium- oder substituierte Ammoniumgruppe, insbesondere Triäthanolammonium, darstellt und in der R ein Diol-Radikal mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Verbindung und/oder einer äthergruppenhaltigen gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Verbindung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in den aliphatischen Teilen zwischen zwei Sauerstoffatomen ist.

5. Egalisiermittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß von den Phenylenresten des Polyesters 10 bis 20 Mol-% durch Einkondensieren von 5-Natriumsulfonato-propoxyisophthalsäure-dimethylester oder 5-Natriumsulfonato-isophthalsäuredimethylester, 40 bis 90 Mol-% durch Einkondensieren von Isophthalsäure oder ihrer Derivate und 0 bis 40 Mol-% durch Einkondensieren von Terephthalsäure, bevorzugt in Form des Dimethylesters, erhalten worden sind.
6. Egalisiermittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Polyesters 0-95 Mol-% der eingesetzten Dirole Diäthylenglykol und 5-40 Mol-% der eingesetzten Dirole ein oder mehrere andere Dirole, bevorzugt Polyäthylenglykole vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 - 1000 sind.
7. Egalisiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein verzweigter Polyester ist und, bezogen auf 100 Mol-% der vorhandenen carboxylgruppentragenden Komponenten, 1 bis 40 Mol-% verzweigende Komponenten enthält.

8. Egalisiermittel 1 nach den Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein verzweigter Polyester ist und, bezogen auf 100 Mol-% der vorhandenen carboxygruppentragenden Komponenten 5 bis 40 Mol-% verzweigende Komponenten enthält.
9. Egalisiermittel nach den Ansprüchen 1, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyester verwendet wird, bei dessen Herstellung, bezogen auf 100 Mol-% der hydroxylgruppentragenden Komponenten, mindestens 40 Mol-% Diäthylenglykol und/oder Triäthylenglykol eingesetzt werden.
10. Egalisiermittel nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von A : B = 1 : (0,5 bis 2) beträgt.
11. Verfahren zum gleichmäßigen Färben von Fasermaterialien aus Synthesefasern und deren Mischungen mit natürlichen Fasern mit Dispersionsfarbstoffen nach der Ausziehmethode, wobei den wäßrigen Färbebädern neben den Farbstoffen pH-regulierende Substanzen und Egalisiermittel zugesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Egalisiermittel der Ansprüche 1 bis 7 in Mengen von 0,02 bis 5g/l zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Egalisiermittel in Mengen von 0,05 bis 2 g/l zugesetzt wird.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als Schnellfärbeverfahren durchgeführt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

0000898

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DA	<u>DE - B - 2 508 472 (HOECHST)</u> (In der Anmeldung angeführt) * Patentansprüche 1 bis 9; Spalte 3, Zeile 35 bis Spalte 14, ganz *	1-6, 11-13	D 06 P 1/52 C 08 G 63/68 D 06 P 1/613 3/54 3/82
A	<u>FR - A - 1 536 648 (HOECHST)</u> * Beispiele 1 und 2; Seite 2, linke Spalte, letzter Absatz *	1, 11	
A	<u>FR - A - 2 262 064 (CIBA-GEIGY)</u> * Patentansprüche 1 bis 53; Seite 8, Zeile 39 bis Seite 9, Zeile 32; Beispiel 16 *	1, 11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) D 06 P 1/52 C 08 G 63/68 D 06 P 1/613 3/54 3/82
P	<u>DE - A - 2 653 284 (HOECHST)</u> * Patentansprüche 1 bis 8, 10-13; Seite 9, vorletzter Absatz bis Seite 10, ganz; Beispiele 1 bis 5 *	1-6, 10-13	
P	<u>FR - A - 2 351 142 (CASSELLA)</u> * Patentansprüche 1 bis 51; Seite 24, Zeile 10 bis Seite 26, Zeile 11; Beispiele 31 bis 36 *	1, 7-9, 11-13	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	21-11-1978	DEKEIREL	

EPA form 1503.1 06.78

THIS PAGE BLANK (USPTO)